

ABSORPTIONS- UND FLUORESZENZVERHALTEN KATIONISCHER FARBSTOFFE IN FESTEN SCHICHTEN AUS POLYVINYLALKOHOL

Von

J. MARX

VEB Filmfabrik Wolfen, Fotochemisches Kombinat, DDR-444 Wolfen

und

K. SCHILLER

Technische Hochschule „Carl Schorlemer“, Leuna-Merseburg, Sektion Chemie

(Eingegangen am 7. Juni 1978)

Es wird das Absorptions- und Fluoreszenzverhalten einiger kationischer Farbstoffe in festen Schichten aus Polyvinylalkohol untersucht. Dabei stellt sich heraus, daß die Absorption bathochrom, die Fluoreszenz hypsochrom gegenüber vergleichbaren flüssigen Lösungen verschoben ist. Dies wird mit einer Bindung der Farbstoffe an das Polymere und gehemmter Schwingungsrelaxation im angeregten Zustand erklärt.

Einleitung

Das gegenüber in flüssigen Lösungen oft abweichende photochemische Verhalten von Farbstoffen in festen Polymermatrizen ist in zunehmendem Maße Gegenstand intensiver Untersuchungen [1, 2]. Reaktionen, die über Stoßmechanismen ablaufen, sind in festen Schichten polymerer Matrizen stark gehemmt [3]. Speziell Singulettprozesse sind wegen der kurzen Lebensdauer des angeregten Zustands und damit der kleinen Diffusionswege schwer möglich.

Durch Energieübertragung auf Molekülpaaire können ohne Beteiligung von Diffusionsprozessen Reaktionen ermöglicht werden. Diese Energiewanderung ist ein quantenchemisches Resonanzphänomen, daß durch einen Parameter, den kritischen Radius R_0 , charakterisiert wird [4]. Dieser läßt sich nach FÖRSTER [5] aus den Überlappungsintegralen der Absorptions- und Fluoreszenzspektren ermitteln. Auf eine Berechnung und Anwendung derselben ist an anderer Stelle eingegangen worden [6], hier sollen die spezifischen Eigenheiten des Absorptions- und Fluoreszenzverhaltens einer Anzahl kationischer Farbstoffe in festen Schichten aus Polyvinylalkohol beschrieben und diskutiert werden.

Experimentelles und Schlußfolgerungen

Als Bindemittel ist Polyvinylalkohol (PVA) 55/02, hergestellt durch saure Verseifung aus Polyvinylacetat, verwendet worden [7]. In einem 353K — Wasserbad werden 10% ige wäßrige Lösungen hergestellt (pH=3 bis 4). Durch Verdünnen mit wäßrigen Farbstofflösungen entstehen 7,5%ige Begußlösungen, von denen 5 ml

auf Glasplatten der Größe $6 \cdot 9 \text{ cm}^2$ vergossen werden. Nach einer Trockenzeit von 12 bis 16 Stunden an der Luft bei 293 K erhält man transparente Matrices mit einer durchschnittlichen Schichtdicke von $(0,006 \pm 0,0005) \text{ cm}$. Der Restwassergehalt beläuft sich auf etwa 5%.

Vergleicht man die Lage der Absorptionsmaxima in Wasser bei starker Verdünnung (identisch mit denen in Ethanol) und in PVA—Matrix, dann stellt man fest, daß in Polyvinylalkohol eine Rotverschiebung um 200 bis 500 cm^{-1} (4 bis 12 nm) auftritt¹⁾. Diese Verschiebung erfolgt nach VITAGLIANO [8] und JOUSSOT—DUBIEN [9] durch Bindung des Farbstoffes an das Polymere. Als reaktive Zentren im Polyvinylalkohol, die eine Bindung mit dem Farbstoff eingehen können, kann man die Karboxylgruppen bezeichnen, die herstellungsbedingt endständig an den Polymerketten hängen²⁾. Diese bathochrome Verschiebung ergibt sich auch schon bei Zugabe von PVA in eine wäßrige Lösung, siehe Abb. 1.

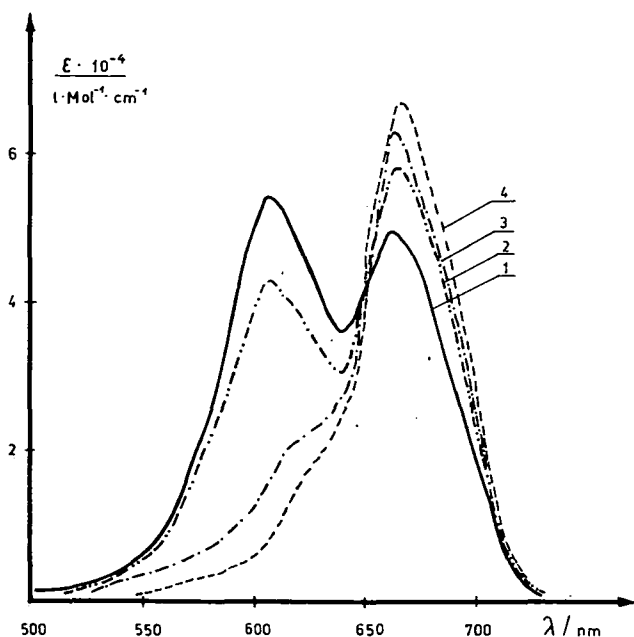


Abb. 1. Absorptionsspektrum von Methylenblau in Wasser, wäßriger Polyvinylalkohollösung und Festen Polyvinylalkoholschicht.

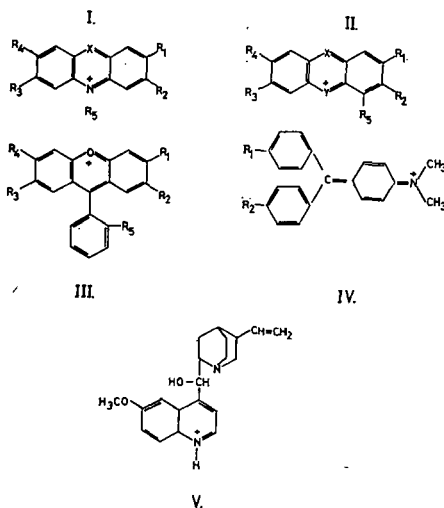
1. — $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ in Wasser
2. — — — $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ in Wasser + 0,5% PVA
3. · · · $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ in Wasser
4. — · — $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ in PVA Matrix

¹⁾ Die Absorptionsspektren wurden an einem Specord UV—VIS (Carl Zeiss Jena), die Emissionen an einem Fica — Spektralfluorimeter (Bausch & Lomb) in korrigierter Form aufgenommen.

²⁾ Bei einem PVA — Molekulargewicht von ca. 70000 g/Mol ist die Anzahl endständiger Karboxylgruppen mit ca. $2,1 \cdot 10^{-7} \text{ Mol/cm}^2$ größer als die in eine Matrix eingebrachte Farbstoffmenge von maximal $1 \cdot 10^{-7} \text{ Mol/cm}^2$. Es ist also immer ein Überschuß an reaktiven Zentren vorhanden.

Tabelle I
Strukturen der vermessenen Farbstoffe

Nr.	Farbstoff	Struktur	X	Y	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
1	Acridingelb	I	C		CH ₃	NH ₂	NH ₂	CH ₃	H
2	Acridinorange	I	C		H	NMe ₂	NMe ₂	H	H
3	Acridflavin	I	C		H	NH ₂	NH ₂	H	H
4	Phenosafranin	I	N		H	NH ₂	NH ₂	H	C ₆ H ₅
5	Safranin T	I	N		CH ₃	NH ₂	NH ₂	CH ₃	C ₆ H ₅
6	Methylenblau	II	N	S	H	NMe ₂	NMe ₂	H	H
7	Thionin	II	N	S	H	NH ₂	NH ₂	H	H
8	Toluidinblau	II	N	S	CH ₃	NMe ₂	NH ₂	H	CH ₃
9	Acridinrot	II	C	O	H	NHMe	NHMe	H	H
10	Pyronin B	II	C	O	H	NEt ₂	NEt ₂	H	H
11	Pyronin G	II	C	O	H	NMe ₂	NMe ₂	H	H
12	Rhodamin B	III			NMe ₂	H	H	NMe ₂	COOH
13	Rhodamin 6G	III			NHEt	CH ₃	CH ₃	NHM	COOMe
14	Kristallviolett	IV			NMe ₂	NMe ₂			
15	Malachitgrün	IV			NMe ₂	H			
16	Methylviolett	IV			NMe ₂	NH ₂			
17	Chininsulfat	V							



Noch gravierender unterscheiden sich die Fluoreszenzmaxima der untersuchten Farbstoffe (Tabelle I), wie Tabelle II deutlich zeigt.

Man erkennt, daß sich die meisten Farbstoffe durch eine hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenz auszeichnen. Nur sehr langwellig absorbierende Farbstoffe, wie Methylenblau, Toluidinblau und Thionin, zeigen keine solche Veränderung siehe Abb. 2.

Die Verschiebung der Fluoreszenz zu kürzeren Wellenlängen kann nach KAWSKI [16] damit erklärt werden, daß die Relaxationszeiten τ_R , die in das unterste Schwin-

Tabelle II

Absorptions- und Fluoreszenzmaxima einer Reihe kationischer Farbstoffe in Ethanol und festen Schichten aus Polyvinylalkohol

Nr.	$\bar{\nu}_{\max}^a/\text{cm}^{-1}$ Ethanol	$\bar{\nu}_{\max}^e/\text{cm}^{-1}$ Ethanol	$\bar{\nu}_{\max}^a/\text{cm}^{-1}$ PVA	$\bar{\nu}_{\max}^e/\text{cm}^{-1}$ PVA
1	23980	19460 [10]	23150	21645
2	20200	17760	20000	19010
3		19340 [12]	21100	20830
4	19010		18700	17620
5		16390 [15]	18410	17580
6	13080	14815 ^{a)}	14970	14620
		14925 [13, 14]		
7	16580	15980 ^{a)}	16340	15800
		16100 ^{a)} [13]		
8		15080 ^{a)}	15550	14970
9		16610 [11]	17800	17410
10		16695 [10]	17820	17540
11			18600	17730
12	17990	16100 [10]	17770	17010
13	19010	16750 [10]	18660	17640
14	16860		16700 ^{b)}	15720 ^{b)}
15	16210		16100 ^{b)}	15030 ^{b)}
16			16600 ^{b)}	15750 ^{b)}
17		21690 ^{a)} [30]	28985	23810

a) in 0,1n H₂SO₄.

b) unter Zusatz von 15% Polyäthylenglycol 400 zur Menge an PVA.

^a Für die Aufnahme der Fluoreszenzspektren von Thionin, Toluidinblau und Methylenblau in Ethanol geht unser Dank an Herrn Dr. G. Hauke, Friedrich-Schiller—Universität Jena. Die Genauigkeit dieser Messungen beträgt ± 1 nm.

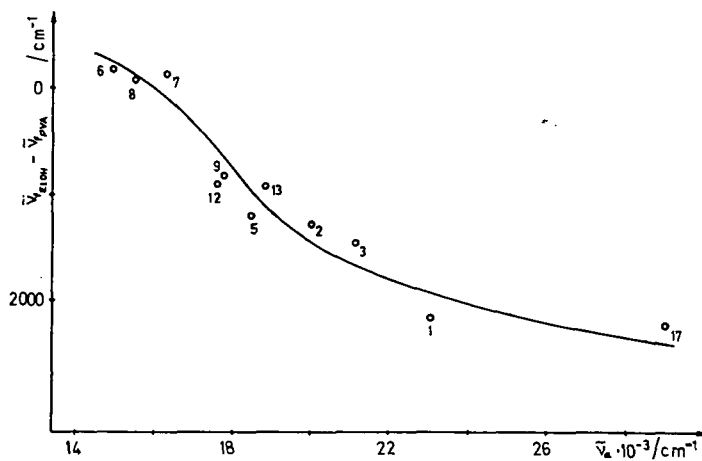


Abb. 2. Differenzen in den Fluoreszenzmaxima kationischer Farbstoffe in Ethanol und fester PVA—Matrix in Abhängigkeit von den Absorptionsmaxima der Farbstoffe

gungsniveau des ersten angeregten Singulettzustands führen, medienabhängig sind. Drei Möglichkeiten des Verhältnisses der Schwingungsrelaxationszeiten τ_R zu den Fluoreszenzabklingdauern τ_f sind in Betracht zu ziehen, $\tau_R \ll \tau_f$, $\tau_R \approx \tau_f$, $\tau_R \gg \tau_f$. Die entsprechende Darstellung als Energieniveaudiagramm beinhaltet Abb. 3. Die Absorptionsvorgänge führen von den Gleichgewichtsniveaus der Grundzustände in die Franck—Condon—Niveaus der angeregten Zustände. In der Regel liegen die Relaxationszeiten im Bereich von 10^{-12} bis 10^{-10} Sekunden, sind also viel kleiner als die Fluoreszenzabklingdauern. Es kommt zur anomalen Stokes'schen Rotverschiebung (Abb. 3A). In PVA-Schichten muß die Schwingungsrelaxation offenbar gehemmt sein. EVVA [17] bezeichnet Polyvinylalkohol auch als ein Polymeres des starren Typs, d. h. man kommt in den Bereich $\tau_R \approx \tau_f$ (Abb. 3B). Die hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenz ist also eine Folge der Hemmungen der Relaxations-schwingungen. KOZMA [18] unterstützt das durch Messungen der Emissionen von Erythrosin in PVA, PENZKOFER [19] findet an Rhodaminfarbstoffen eine Zunahme der Relaxationszeiten in Lösungsmitteln mit steigender Viskosität. In Übereinstimmung damit können Messungen von BAKHSHEV [20], herangezogen werden, der die Temperaturabhängigkeit der Lage des Fluoreszenzmaximums von 4-Aminophthalimid ermittelte. Ein Temperaturrückgang, verbunden mit einer Verlangsamung der Molekülschwingungen, führt ebenfalls zu einer Blauverschiebung der Fluoreszenz.

Aus Tabelle II ist aber auch ersichtlich, daß nicht alle Farbstoffe dieser Erklärung genügen. Thionin, Toluidinblau und Methylenblau zeigen den konträren Effekt, eine Verlagerung der Fluoreszenzmaxima ins Bathochrome.

Es fällt auf, daß die Differenzen zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmaxima aller untersuchten Farbstoffe annähernd konstant sind, sie liegen im Bereich von 20 bis 30 nm. Das läßt auf eine weitestgehend ähnliche Art des Vorliegens der Farbstoffe in der Matrix schließen. Die Ursache des erwähnten Abweichens der blauen Farbstoffe ist im Ausbleiben der anomalen Stokes'schen Rotverschiebung in Lösung zu suchen. Die größere Wahrscheinlichkeit von 0—0-Übergängen und die geringeren Unterschiede der Dipolmomente im S_0 - und S_1 -Zustand sind dafür verantwortlich [21].

Das ist wegen der geringen Anregungsenergie und starken π -Elektronendelokalisation typisch für sehr langwelliges Licht absorbierende Farbstoffe.

Es kann also prinzipiell festgehalten werden, daß mit Ausnahme der drei im Spektralbereich von 600 bis 700 nm absorbierenden Farbstoffe, sich alle hier untersuchten durch eine hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenz auszeichnen. Eine Hemmung der thermischen Desaktivierungsmöglichkeiten wird dafür als Ursache angenommen.

Dies wird auch durch Messungen von MÜLLER [22] unterstützt, der in Poly-

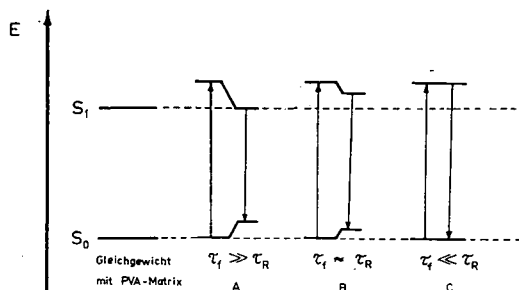


Abb. 3. Energieniveaudiagramm zur Darstellung der Absorption und Fluoreszenz eines Moleküls für die verschiedenen Beziehungen zwischen Fluoreszenzlebensdauer und Schwingungsrelaxation

vinylalkohol die Fluoreszenzmaxima einiger Farbstoffe (Acriflavin, Acridinorange, Thionin, Chininsulfat) in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmte. Erhitzt man die Matrices in Richtung Glaspunkt, so geht die Stärke der hypsochromen Verschiebung zurück, die beim Abkühlen dann reversibel wieder auftritt. Ähnlich wirkt die Zugabe von Weichmachern.

Eine Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeuten in festen PVA-Schichten gegenüber denen in vergleichbar polaren Lösungen spricht ebenfalls dafür [23].

Da bekannt ist, daß in Lösung die thermische Desaktivierung des S_1 -Zustands, der hier gehemmt wird, gegenüber dem ersten Triplettniveau 10^3 bis 10^4 mal schneller vonstattengeht, daß aber die Elektronenübertragung aus dem Singulettzustand zehnmal schneller verläuft als aus dem T_1 -Niveau [24], werden in festen Schichten aus Polyvinylalkohol Singulettprozesse wahrscheinlicher.

Abschließend kann gesagt werden, daß durch eine Verlangsamung der thermischen Desaktivierungsprozesse in einem festen Polymeren, verbunden mit einer Zunahme der Fluoreszenzquantenausbeuten und der Größe der Überlappungsintegrale durch bathochrome Verschiebung der Absorption und hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenz, die Wahrscheinlichkeit der Übertragung von Singulettenergie zunimmt⁴. Die absorbierte Anregungsenergie ist damit einer größeren Anzahl von Molekülen zugänglich, die Reaktionswahrscheinlichkeit aus dem Singulettzustand nimmt zu.

Literatur

- [1] Bentley, P. J. F. McKellar, G. O. Phillips: Rev. Progr. Color. Relat. Top. **5**, 33 (1974).
- [2] Egerton, G. S., J. F. McKellar, A. G. Morgan: J. S. D. C. **86**, 79, 242 (1970), **87**, 223, 268 (1971).
- [3] Marx, J.: Dissertation, Technische Hochschule Leuna—Merseburg 1977.
- [4] Förster, Th.: Naturwiss. **33**, 166 (1946).
- [5] Förster, Th.: Ann. Phys. **2**, 55 (1948).
- [6] Marx, J., K. Schiller: J. Signal AM, **7**, 51 (1979).
- [7] Handbuch Plaste und Elaste aus Schkopau; Chemisches Kombinat BUNA 1972.
- [8] Vitagliano, V.: Chem. Biol. Applic. Relax. Spectrom.; D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht—Holland 1975, S. 437.
- [9] Joussot—Dubien, J., R. Lesclaux: Israel J. Chem. **8**, 181 (1970).
- [10] Maeda, M., Y. Miyazoe: Japan J. Appl. Phys. **11**, 692 (1972).
- [11] Drexhage, K. H.: Top. Appl. Phys. **1**, 144 (1973).
- [12] Furumoto, H. W., H. L. Ceccon: IEEE J. Quantum Electr. **6**, 262 (1970).
- [13] Schmitten, A., R. Legler: in Landolt—Börnstein Bd. 3, Lumineszenz organ. Substanzen, Springer-Verlag Berlin—Heidelberg—New York 1967.
- [14] Singhal, G. S., E. Rabinovitch, J. Hevesi, V. Srinivasan: Photochem. Photobiol. **11**, 531 (1970).
- [15] Kotzubanov, V. D., Yu. V. Naboikin, L. A. Ogurtseva, A. P. Podgorny, F. S. Pokrarskaya: Opt. i Spektrosk. **25**, 727 (1968).
- [16] Kawski, A.: Chimia **28**, 715 (1974).
- [17] Evva, F.: Symposium Photochemie, Merseburg, Dez. 1976.
- [18] Kozma, L., B. Nemet, M. Gilbert: Acta Phys. Polon. A **49**, 791 (1976).
- [19] Penzkofer, A., W. Falkenstein, W. Kaiser: Chem. Phys. Lett. **44**, 82 (1976).
- [20] Bakhshiev, N. G., I. V. Piterskaya: in Proc. of the Intern. Conf. on Luminesc., Budapest 1966, Ed. G. Szigety, Akadémiai Kiadó, Budapest 1966, S. 305.

⁴ Die Überlappungsintegrale aus den Absorptions- und Fluoreszenzspektren sind nach FÖRSTER [25] bestimmt worden (ermittelte Werte siehe [6]). Die in die dafür benutzte Beziehung eingehenden Fluoreszenzlebensdauern sind aus spektroskopischen Daten nach STRICKLER und BERG [26] errechnet worden. Sie stimmen mit Messungen derselben in Polyvinylalkohol von KUZMIN [27] und SCHARMANN [28] überein.

- [21] Lippert, E.: in 2. intern. Farbensymposium, Elmau 1964, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1966.
- [22] Müller, F. W., J. Marx: unveröffentlichte Ergebnisse
- [23] Marx, J., K. Schiller: Z. Chem. **18**, 223 (1978).
- [24] Bonneau, R.: Photochem. Photobiol. **25**, 129 (1977).
- [25] Förster, Th.: Radiat. Res. Suppl. **2**, 326 (1960).
- [26] Strickler, S. J., R. A. Berg: J. Chem. Phys. **37**, 814 (1962).
- [27] Kuzmin, M. G.: Messung Staatsuniversität Moskau, 1975.
- [28] Scharmann, A.: Z. Naturforsch. **11a**, 398 (1956).
- [29] Parker, C. A., W. T. Rees: Analyst **85**, 587 (1960).
- [30] Parker, C. A.: Photoelec. Spectrom. Group Bull. **13**, 334 (1961).

ПОГЛОЩАТЕЛЬНЫЕ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ТВЕРДЫХ ПЛЕНКАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Й. Маркс и К. Шиллер

Изучены поглощательные и флуоресцентные свойства нескольких катионных красителей в твердых плёнках поливинилового спирта. Установлено, что поглощение претерпевает батохромный, а флуоресценция гипсохромный сдвиг по сравнению со смещением в растворах в сравнительных условиях. Обнаруженное явление объясняется связыванием красителя с полимером и затрудненной колебательной релаксацией в возбужденном состоянии.